VERDAMPFUNGSGLEICHGEWICHTE

in den binären Systemen Cyklohexan-Benzol Benzol-Anilin und Cyklohexan-Anilin

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Said Mohammed Hosseini

aus Kabul / Afghanistan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Göttingen 1960

60/61

D 7

Referent: Professor Dr. W. Jost

Korreferent: Professor Dr. W. Tollmien

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. JOST bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge ewig dankbar.
Herrn Dr. G. SCHNEIDER danke ich herzlich für seine Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	I
1. Apparative und experimentelle Einzelheiten	1
1.1. Gleichgewichtsapparatur	1
1.2 Druckmessung	1
1.3 Temperaturmessung	2
1.4 Reinigung der Substanzen	2
1.5 Bestimmung der Konzentration	4
1.6. Eichkurven	6
2. Auswertung der Messungen	
2.1 Thermodynamische Konsistenz	7
2.2 Approximation der ΔG^E Kurven	9
3. Gleichgewichtsmessungen in den 3 binären Systemen	
3.1. System Cyklohexan-Benzol	11
3.2 System Benzol-Anilin	15
3.3 System Cyklohexan-Anilin	21
3.4 Berechnungen im System Cyklohexan-Anilin	25
4. Zusammenfassung	29
5. Abkürzungsverzeichnis	30
6. Literaturverzeichnis	32
7. Lebenslauf	

Einleitung

Für die Theorie der extraktiven Destillation besitzen binäre und ternäre Systeme besonders mit Anilin große Bedeutung, da Anilin bei der Rektifikation von Kohlenwasserstoffen gern als Zusatzkomponente benutzt wird. Wegen der großen Siedepunktunterschiede zwischen Anilin und den gebräuchlichen Kohlenwasserstoffen stellen Gleichgewichtsmessungen mit solchen Systemen hohe Anforderungen an die Meßtechnik, so daß man in der Literatur nur wenige zuverlässige Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen in Anilinsystemen findet [5,6,7,30,34].

In der vorliegenden Arbeit werden sehr genaue Gleichgewichtsmessungen an den binären Systemen Cyklohexan-, Benzol,Benzol-Anilin und Cyklohexan-Anilin mitgeteilt. Diese Systeme sind besonders interessant, weil durch Zugeben von Anilin das Azeotrop Cyklohexan-Benzol verschwindet und eine destillative Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe möglich wird [39].

1. Apparative und experimentelle Einzelheiten

1.1 Gleichgewichtsapparatur:

Die Verdampfungsgleichgewichte dieser Arbeit wurden in einer von Röck und Sieg [11] beschriebenen Gleichgewichtsapparatur gemessen. Die vorliegenden Systeme wiesen in den Siedepunkten der reinen Komponenten große Unterschiede auf. Die Apparatur ist zu solchen Messungen besonders geeignet [5] [11].

Die Gleichgewichtsapparatur ist in Abb. 1a dargestellt. In der etwa 250 ccm fassenden Blase werden Dampfblasen erzeugt, die beim Aufsteigen die Blasenflüssigkeit durchwirbeln und umrühren. Die Blase wird bis kurz vor den Ansatz des Cotrellrohres gefüllt, so daß die aufsteigenden Dampfblasen Flüssigkeit vor sich herschieben, wenn sie das Cotrellrohr passieren.

Das Dampfflüssigkeitsgemisch ergießt sich über die Temperaturmeßstelle und trennt sich dann in nach oben entweichenden Dampf und nach unten abfließende Flüssigkeit. Der Dampf wird im Kühler total kondensiert, das Konsensat läuft durch einen Tropfenzähler, dann durch das Destillatsammelgefäß und von da zurück in die Blase. Die von der Cotrellpumpe geförderte Flüssigkeit fließt mit dem Destillat vereinigt ebenfalls in die Blase zurück. Der Thermostatenmantel wird auf Siedetemperatur gehalten, der Vakuummantel im Verein mit dem Thermostatenmantel verhindert den Wärmedurchgang von der Thermostatenflüssigkeit zum Dampf. (Nähere Diskussion siehe [11]) Das Destillatgefäß wurde mit einem Magnethubrührer (Abb. 1b), der durch einen Zeitgeber betrieben wurde, gerührt, um eine gute Durchmischung des Kondensats zu erleichtern [5].

1.2. Druckmessung:

Der Druck wurde mit einem neu gefüllten Quecksilbermanomter, dessen beide Schenkel einen Innendurchmesser von 1,5 cm hatten, gemessen. Zur Ablesung diente ein Kathetometer mit einem 0,05 mm Maßstabnonius und einer Mikrometerschraube mit 0,01 mm Teilung. Die abgelesenen Werte wurden auf 0^{o} korrigiert. [15]

Für jeden Versuch wurde der Totaldruck solange variiert, bis sich die vorgegebene Meßtemperatur einstellte. Bei Erreichen der richtigen Temperatur wurde die Temperatur durch einen Manostaten nach Röck und Brandt [16] konstant gehalten.

Der Totaldruck der Mischung und der Dampfdruck der reinen Kohlenwasserstoffe wurden mehrmals gemessen; mit dem Temperaturfehler beträgt der mittlere Fehler der Druckmessung etwa ± 0,1 bis ± 0,2 Torr. Dem entspricht ein Fehler von etwa ± 0,02% auf die Aktivitätskoeffizienten, entsprechend ± 0,1 bis ± 0,2 cal/Mol auf die mittlere molare freie Zusatzenthalpie.

1.3. Temperaturmessung:

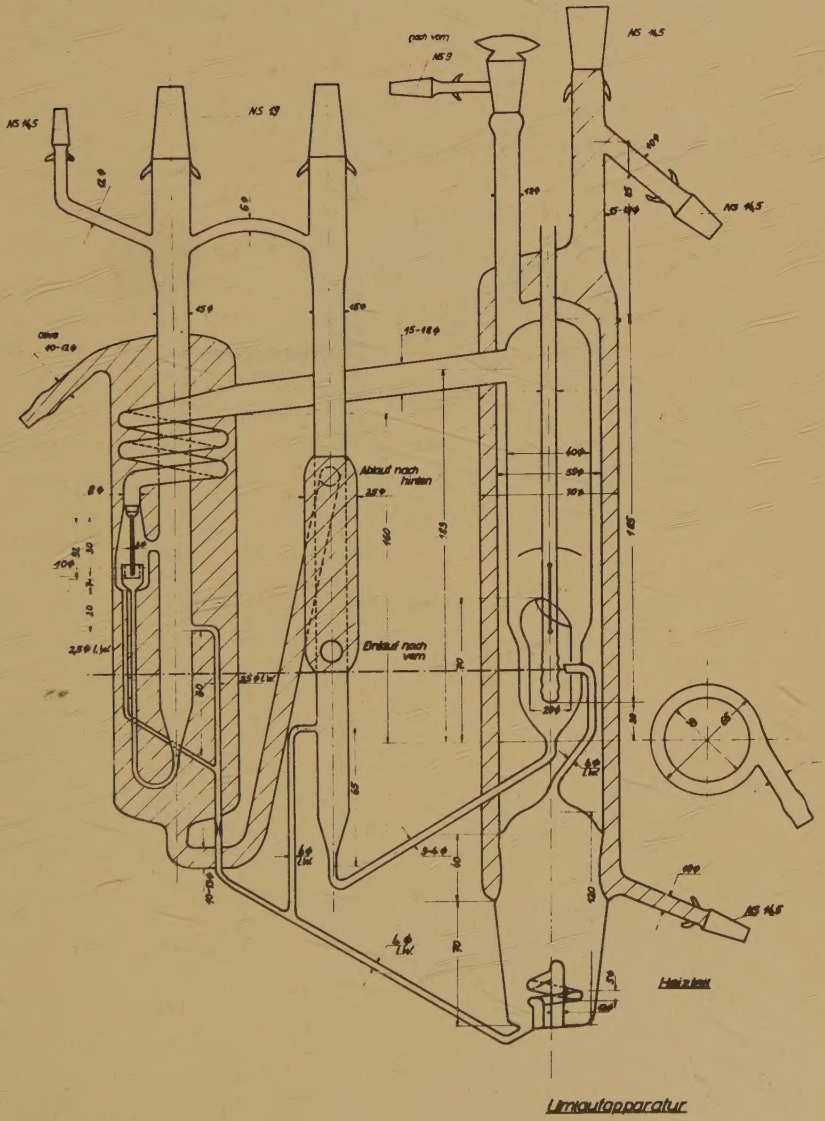
Die Siedetemperatur wurde mit einem 1/10°C Anschützthermometer, das mit einem entsprechenden, von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten Thermometer verglichen worden war, gemessen. Die Unsicherheit der Eichung beträgt etwa ± 0,01°C, was im wesentlichen der Ablesegenauigkeit bei Verwendung einer Lupe entspricht.

Da das Thermometer in seiner ganzen Länge Meßtemperatur besaß, trat keine Fadenkorrektur auf. Der resultierende mittlere Fehler beträgt ± 0,01 bis ± 0,02°C. Die Übereinstimmung der Dampfdrucke der reinen Komponenten mit den besten Literaturwerten ist ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung.

Die Temperatur des Heizmantels (Abb.1) wurde ebenfalls mit einem Anschützthermometer mit Zehntelgradteilung abgelesen. Sie wurde mit einem COLORA-Ultra-Thermostaten geregelt. Der Kühlmantel wurde bei den Systemen Benzol-Cyklohexan und Benzol-Anilin auf normaler Leitungswassertemperatur und beim System Cyklohexan-Anilin wegen der Mischungslücke oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur mit einem Thermostaten auf 35°C gehalten.

1.4 Reinigung der Substanzen:

a) Benzol und Cyklohexan: Die verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden vor der Benutzung einige Tage mit Calziumchlorid getrocknet und danach in einer Hochleistungskolonne mit ca. 100 theoretischen



Umlaufapparatur

Abb. 1a

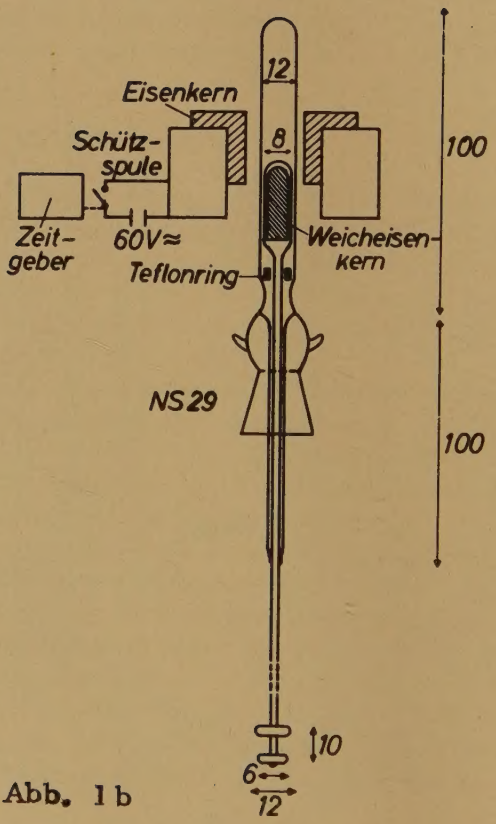

12
Eisenkern
Schütz-
spule
8
100
Zeit-
geber
60V≈
Weicheisen-
kern
Teflonring
NS 29
100
10
6
12

Abb. 1 b

Böden destilliert. Nach der Destillation wurde das Produkt zweimal umkristallisiert, anschließend feinfraktioniert und über Natrium aufbewahrt.

Die Substanzen wurden durch Schmelzanalyse nach ROSSINI [1] auf Reinheit geprüft; dabei ergab sich für Benzol eine Verunreinigung von maximal $0,4 \cdot 10^{-3}$ und für Cyklohexan von maximal $0,2 \cdot 10^{-3}$ in Molenbruch.

In Tab. 1 bzw. Tab. 2 sind Brechungsindex bzw. Dampfdrucke der beiden Stoffe angegeben; sie zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten [1, 13, 19 u. 20].

b) Anilin: Das Anilin, das von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellt worden war, wurde bei 30 Torr in einer Hochleistungskolonne mit etwa 30 theoretischen Böden unter Betriebsbedingungen vordestilliert und nachher in derselben Kolonne bei 20 Torr feinfraktioniert. Nach der Destillation wurde es in kleinen dunklen Schliffflaschen (Bromflaschen) luftdicht verwahrt. Das so gewonnene Anilin zeigte auch nach langer Zeit keine Gelbfärbung. Es war ohne Trübung in Salzsäure (p.a.) löslich. Das gewonnene Produkt zeigte einen Brechungsindex von $n^D_{20} = 1,5862$, er stimmt mit den Literaturwerten überein [2, 3, 5].

Die Dampfdrucke des reinen Anilins wurden einer Arbeit von RÖCK [2] entnommen. Das von ihm zu Gleichgewichtsmessungen verwendete Anilin hatte dieselben Konstanten wie das hier benutzte.

Tabelle 1

Substanz	$n^D_{20,00\ gem.}$	n^D_{20} [2, 3 u. 5]	$n^D_{35,00\ gem.}$
Benzol	1,5011	1,5009-1,50115	1,4914
Cyklohexan	1,42615	1,42623	1,4180
Anilin	1,5862	1,58545-1,58632	1,5783

Tabelle 2

Dampfdrucke des Benzols und des Cyklohexans: (in Torr)

Substanz	$t^{o}C$	Meßwerte	Rossini	S.u.Wood[19]	ΔP_{oi}
	40,oo	184,69	184,68	184,55	-0,01
	50,oo	271,80	271,79	271,82	-0,01
Cyklohexan	60,oo	389,39	389,20	389,35	-0,19
	70,00	543,94	543,82	543,98	-0,12
	79,61	734,80	734,60	--	-0,20
	40,00	182,76	182,78	182,61	+0,02
	50,00	271,29	271,28	271,41	-0,01
Benzol	60,00	391,49	391,46	391,70	-0,03
	70,00	550,90	550,90	550,96	0,00
	79,86	753,05	752,98	--	-0,07

$\Delta P_{oi} = P_{oi,Rossini} - P_{oi,gemessen}$

1.5 Bestimmung der Konzentration:

Die Konzentration der flüssigen Phase (beim System Benzol-Cyklohexan auch das mit ihr im Gleichgewicht stehenden total kondensierten Dampfes) wurde über den Brechungsindex für die Na-D-Linie bestimmt. Diese Methode der Konzentrationsbestimmung ist bei den vorliegenden Systemen sehr praktisch, da sich die Brechungsindices der reinen Stoffe stark unterscheiden. Der Unterschied ist für den gesamten Molenbruchbereich der Systeme bei Benzol-Cyklohexan ca. 750, bei Benzol-Anilin ca. 850 und bei Cyklohexan-Anilin ca. 1600 Einheiten in der 4. Dezimalen.

Bei dem System Cyklohexan-Anilin wurde der Brechungsindex wegen der Mischungslücke oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur von $31,2^{o}C$ [47] und $35,oo\ ^{o}C$, bei den anderen binären Systemen bei $20,00^{o}C$ abgelesen.

Für die Analyse wurde ein ZEISS'ABBE-Refraktometer benutzt. Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm$ 0,5 x 10^{-4} bis 1,0 x 10^{-4} im Brechungsindex. Die Konzentration der Dampfphase bei den Systemen Benzol-Anilin und Cyklohexan-Anilin mußte wegen des sehr kleinen Anilingehaltes durch Titration ermittelt werden. In den Tabellen 11, 12, 17 und 18 ist der Anilingehalt der Dampfphase angegeben, Abb. 7 zeigt die Gleichgewichtskurven $x_i' = f(x_i)$

Die Titrationsmethode [4, 5, 6] beruht auf der Ermittlung des Bromverbrauches bei der Bildung von Tribromanilin. Diese Analysenmethode ist in dem Gebiet der Grenzkonzentration allen physikalischen Methoden überlegen. Sie ist die beste chemische Methode zur Anilinbestimmung [9, 17, 18]. Zur Entnahme der Probe dienten besondere Saugpipetten. Für jede isotherme Messung wurde zweimal eine Probe dem Dampfkondensattgefäß entnommen und in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit Schliffkappe (ca. 10 ccm Inhalt) auf $\pm$ 0,1 mg gewogen. Zur Vermeidung eines großen relativen Verdampfungsverlustes wurden minimal 2 bis 3 g Probe gewogen. Nach der Auswaage wurde das Anilin in der Mischung durch Zugeben von 2-3 ml Salzsäure (p.a. 1:1) in das Hydrochlorid verwandelt und der gesamte Teil des Erlenmeyerkölbchens mit angesäuertem destilliertem Wasser sorgfältig in einen 500 ml Stehkolben mit Schliff übergespült, mit ca. 15 ml 20%iger Schwefelsäure (etwa 55 ml konz. H_2SO_4 mit 400 ml H_2O verdünnt) versetzt und auf ca. 300 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Vor der Titration wurde der Kohlenwasserstoff aus schwefelsaurer Lösung abdestilliert x). Von der abgekühlten Anilinsulfatlösung wurde die gesamte Menge titriert. Hierzu wurde zunächst der Kolben evakuiert und der Hahn darauf geschlossen. Mit den geeichten Pipetten wurde a ml Bromid-Bromatlösung n/10 mit den Faktor f_{ox} in den Titrieraufsatz einpipettiert und langsam in den Kolben über den Hahn einlaufen lassen. Unter mehrmaligem Schütteln zeigte sich nach ein paar Minuten der weißgelbliche Niederschlag von Tribromanilin. Nach Verbrauch des gesamten Anilins färbte sich die Lösung durch den Bromüberschuß braun-rot. Nach ca. 30 Minuten wurde der Bromüberschuß durch Zugeben von etwa 15 ml KJ N/2 in die äquivalente Menge Jod übergeführt, das dann nach 5 Minu-

---

x) die Kohlenwasserstoffe und etwa 15 ml Wasser wurden über eine kurze Laboratoriumsdestillationskolonne mit einer etwa 7 cm hohen Füllkörperschicht aus Glaskugeln abdestilliert.

ten mit b ml Natriumthiosulfat-N/10-Lösung mit dem Faktor $f_{Th.}$ aus einer geeichten Schellbachbürette unter der Verwendung von Stärke als Indikator auf 1 Tropfen genau bis zur völligen Entfärbung der Lösung zurücktitriert wurde. Damit ergibt sich das Volumen an verbrauchter Bromatlösung N/10 f = 1,0000 zu $V_{Br.} = a \cdot f_{Br.} - b \cdot f_{Th.}$ (ml) und die titrierte Anilinmenge zu $\overline{M} = 1{,}552 \cdot V_{Br.}$ in mg, woraus sich mit der auftriebskorrigierten Einwaage E der Gewichtsbruch des Anilins zu

$$\overline{M}_A = \frac{1{,}552}{E} \times V_{Br.} \quad \text{in mg ergibt.}$$

Der Molenbruch X_i' wurde nach

$$X_i' = \frac{1}{1 + K \frac{m_2}{m_1}} \quad \text{berechnet.}$$

Hier ist $K = \frac{M_1 \times E_2}{M_2 \times E_1}$

M_i = Molekulargewicht der Komponente i, und E_i ist die sogenannte Auftriebskorrektur

$$E_i = 1 + d_{Luft} \left(\frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_{Gew.}} \right)$$

Die Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren beträgt ca. $\pm$ 0,2 bis 0,5% der titrierten Anilinmenge; das entspricht bei den vorliegenden Dampfkonzentrationen einem Fehler von $\pm 0{,}2 \times 10^{-4}$ bis $\pm 2{,}0 \times 10^{-4}$ im Molen bruch. Bei Titerstellung mit reinem Anilin erhält man Genauigkeiten bis $\pm$ 1 Promille der titrierten Anilinmenge. Eine solche Genauigkeit ist notwendig, da sich ein großer relativer Fehler der Anilinkonzentration im Dampf stark auf den Aktivitätskoeffizienten des Anilins und damit auf $\overline{\Delta G}^E$ auswirkt.

1.6. Die Eichkurve:

Für die Eichkurve wurde der Brechungsindex sorgfältig eingewogener Proben unter Beachtung aller in Frage kommenden Korrekturen be-

stimmt. Bei dem System Cyklohexan-Anilin wurden die Brechungsindices wegen der Mischungslücke bei 35,0°C (oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur) und bei den beiden anderen binären Systemen bei 20,00°C gemessen. Für jede Eichkonzentration wurde 3 mal Substanz auf das thermostatierte Meßprisma des ABBE-Refraktometers gegeben und der Brechungsindex je 5 mal abgelesen. Der mittlere Fehler Δn_t^D beträgt zusammen mit den Wäge-, Temperatur-, Verdunstungsfehlern etc. etwa $\pm$ 0,5x 10^{-4} bis 1,0 x 10^{-4} im Brechungsindex.

2. Auswertung der Messungen

2.1. Meßergebnisse und thermodynamische Konsistenz:

Aus den Molenbrüchen X_1' und X_1'', dem Totaldruck p und dem Dampfdruck der reinen Komponenten P_{oi} erhält man mit Hilfe bekannter Beziehungen aus der Mischphasenthermodynamik:

(1) $$f_i = \frac{X_i'' \; p}{X_i' \; P_{oi}} \cdot e^{\varepsilon_i} \quad \text{bzw.} \quad \ln f_i = \ln \left(\frac{X_i'' \cdot p}{X_i' \cdot P_{oi}} \right) + \varepsilon_i$$

(2) $$\overline{\Delta G}^E = R \cdot T \sum_i^n X_i' \cdot \ln f_i$$

(3) $$\frac{X_i''}{1 - X_i''} = \alpha \frac{X_i'}{1 - X_i'}$$

(4) $$\alpha = \alpha_0 \frac{f_1^x}{f_2^x}$$

In den Tabellen 6, 11, 12, 17 und 18 sind für jede Isotherme die Meßwerte, die Aktivitätskoeffizienten mit Realgaskorrektur f_i und die nach

(5) $$\overline{\Delta G}^E = R \cdot T \; (X_1' \ln f_1 + X_2' \ln f_2)$$

berechneten molaren freien Zusatzenthalpien der Mischungen und die Trennfaktoren α zusammengestellt.

In obigen Gleichungen ist ε_i die sogenannte Realgaskorrektur, die sich auf die Resultate nur mit 0,2% in f_i bzw. 0,05 bis 0,1 cal/Mol in $\bar{\Delta G}^E$ auswirkt; vereinfacht gilt:

$$(6) \qquad \varepsilon_i = \frac{(B_i - V'_{oi})(p - P_{oi})}{R \cdot T}$$

Die Realgaskorrektur ε_i wurde für Benzol und Cyklohexan berechnet. Für Anilin existieren noch keine experimentellen B_i-Werte; für die zweiten Virialkoeffizienten wurden daher wie von Schneider [5], die nach dem Ansatz von REDLICH und KWONG [25] berechneten und um 50% erhöhten B_i-Werte eingesetzt.

$$(7) \qquad B_i = 0{,}0867 \frac{R \cdot T_{k_i}}{P_{k_i}} - 0{,}4278 \times \frac{R \cdot T_{k_i}^{2,5}}{P_{k_i} \cdot T_{k_i}^{1,5}} \qquad 25)$$

Jede isotherme Meßreihe wurde auf ihre thermodynamische Konsistenz nach HERINGTON [21], COULSON [22] und REDLICH [23] geprüft.

$$(8) \qquad I_T = R \cdot T \int_{x'_1=0}^{x'_1=1} d\bar{\Delta G}^E = R \cdot T \int_0^1 \left(\ln \frac{f_1}{f_1^*} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\right) dx'_1 = 0$$

Die Grenzen für gute Messungen sind etwa $I_T \leqslant 10$ cal/Mol. Es sollte zumindest $\frac{I_T}{\bar{\Delta G}^E_{Max.}} \leqslant 0{,}10$ sein. Bei sehr guten Messungen ist $I_T \leqslant 3$ cal/Mol [5, 26] x)

In den Tabellen 4, 10 und 16 sind die Werte für I_T und der Einfluß der Realgaskorrektur K_T auf die Konsistenz

$$(9) \qquad K_T = R \cdot T \int_0^1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, dx'_1$$

---

x) Ein druckabhängiges Glied war innerhalb der Meßgenauigkeit bei der Konsistenzprüfung für die vorliegenden Systeme zu vernachlässigen.

für die verschiedenen Systeme zusammengestellt. Aus den Kurven $10g_{10} \frac{f_i}{f_j} = f(x_1')$ (siehe Abb. 5, 6 und 12) wurde I_T durch graphische Integration ermittelt. Die Ergebnisse sind überall sehr gut; damit sind Brauchbarkeit der Gleichgewichtsapparatur und Güte der Messungen bewiesen und außerdem die Güte der Dampfdruckmessungen für reines Anilin von RÖCK [3], die hier bei der Auswertung der Ergebnisse benutzt wurden, bestätigt.

2.2. Approximation der $\bar{\Delta G}^E$ Kurve

Die $\bar{\Delta G}^E$ Kurven wurden nach JOST und RÖCK [5, 8] in der Form

$$(10) \qquad \phi_{(x_1')} = \frac{\bar{\Delta G}^E}{B \cdot x_1' x_2'} = \sum_0^n \nu\, a_\nu P_\nu = \sum_0^n b_\nu' \, x_1'^\nu$$

approximiert. Die Koeffizienten a_ν und b_ν sind in den Tabellen 7 und 13 für jede Isotherme angegeben.
In den Tabellen 6, 11, 12, 17 und 18 sind die Abweichungen der ausgeglichenen $\bar{\Delta G}^E$ - Werte von den Meßwerten enthalten, ebenfalls die relativen Abweichungen der berechneten Aktivitätskoeffizienten von den gemessenen. x)

---

x) Es gilt:

$$(11) \qquad 10g_{10} f_1 = \frac{B}{2{,}3\ R\ T} x_2'^2 \sum_0^n (\nu + 1)\, b_\nu' \, x_1'^\nu$$

$$(12) \qquad 10g_{10} f_2 = \frac{B}{2{,}3\ R\ T} x_1'^2 \sum_0^n (\nu + 1)(b_\nu' - b_{\nu+1}') \, x_1'^\nu$$

$$\bar{\Delta G}^E = \bar{\Delta G}^E_{gem.} - \bar{\Delta G}^E_{ber.}$$

$$\delta_i = f_i \text{ gem.} - f_i \text{ ber.} \quad \text{in \%}$$

3. Gleichgewichtsmessungen in den 3 binären Systemen

3.1 Gleichgewichtsmessungen in dem binären System Cyklohexan(1) - Benzol (2)

Für das System Cyklohexan-Benzol liegen Messungen isothermer Gleichgewichte bei 69,98°C und 1 Punkt bei 49,99°C von SCATCHARD und WOOD [19] vor.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verdampfungsgleichgewicht des Systems bei 50,00°C und 70,00°C gemessen. In Tab. 6 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen angegeben. Die Messungen wurden auf thermodynamische Konsistenz geprüft (siehe Werte von I_T in Tab. 4); der Einfluß der Realgaskorrektur (K_T) ist zu vernachlässigen. Die Konsistenzkurve des Systems findet sich in Abb. 5. Das System verhält sich azeotropisch bei

t°C	x'_1 (azeotrop)
50,00	0,4960
70,00	0,4950

In Abb. 2 sind die aus den Meßergebnissen der Tab. 6 berechneten Werte der Funktion $\phi = \frac{\Delta\bar{G}^E}{8 \cdot x'_1 x'_2}$ aufgetragen, die hier durch einen linearen Ausdruck approximiert werden kann.

Bei 50,00°C $\Delta\bar{G}^E = x'_1 \cdot x'_2 \; (293{,}3 - 41{,}9\, x'_1)$

bei 70,00°C $\Delta\bar{G}^E = x'_1 \cdot x'_2 \; (261{,}6 - 30{,}9\, x'_1)$

Die zusätzliche Mischungstropie $\Delta\bar{S}^E$ und die Mischungsenthalpie $\Delta\bar{H}$ des Systems wurde aus der Temperaturabhängigkeit der mittleren molaren freien Zusatzenthalpie der Mischung ermittelt. Es ergaben sich für 60°C:

$$T \cdot \Delta\bar{S}^E = x'_1 \cdot x'_2 \; (528 - 182\, x'_1)$$

$$\Delta\bar{H} = x'_1 \cdot x'_2 \; (806 - 218\, x'_1)$$

Die Genauigkeit der Werte dieser abgeleiteten Funktionen $T \cdot \Delta\bar{S}^E$ und $\Delta\bar{H}$ dürfte $\pm$ 5 bis 10% betragen.

In Tab. 3 sind die approximierten Funktionswerte für $\bar{\Delta}G^E$, $\bar{\Delta}H$ und $T \cdot \bar{\Delta}S^E$ zusammengestellt. Die thermodynamischen Funktionen des Systems sind in Abb. 3und 4 aufgetragen. Alle $\bar{\Delta}G^E$, $\bar{\Delta}H$ und $T \cdot \bar{\Delta}S^E$ Werte sind positiv; die Kurven verlaufen ziemlich symmetrisch.

Tabelle 3 bei 60°C

x_i' = Molenbruch des Cyklohexans

x_i'	$\bar{\Delta}G^E$ (cal/Mol)	$\bar{\Delta}H$ (cal/Mol)	$T \cdot \bar{\Delta}S^E$ (cal/Mol)
0,000	0,0	0	0
0,100	24,6	71	46
0,200	43,2	122	79
0,300	55,9	155	99
0,400	63,0	172	109
0,500	64,7	174	109
0,600	61,3	162	100
0,700	52,8	137	84
0,800	39,7	101	61
0,900	22,0	55	33
1,000	0,0	0	0

Tabelle 4

t °C	P_{o1} Torr	P_{o2} Torr	B_1 cm^3/Mol	B_{2_3} cm^3/Mol	I_T cal/Mol	K_T cal/Mol	α_o
50,00	271,80	271,29	-1328	-1194	1,00	0,0	1,002
70,00	543,94	550,90	-1158	-1013	0,60	0,0	0,987

Fehlerbetrachtung:

Es ergeben sich folgende experimentelle Fehler für $\bar{\Delta}G^E$ und die Aktivitätskoeffizienten f_i.

Auf die Totaldruckmessungen und die Dampfdruckmessung (Ablesegenauigkeit $\pm$ 0,1 Torr Temperaturgenauigkeit + 0,01 bis 0,02°C) entfällt je ein

Fehler von etwa $\pm$ 0,03 % auf f_i entsprechend $\pm$ 0,2 bis 0,3 cal/Mol auf $\Delta\overline{G}^E$. Ein Fehler der Realgaskorrektur ist zu vernachlässigen, da sie immer kleiner als 0,1% für f_i ist. Den Einfluß des Konzentrationsfehlers kann man nach

$$\Delta(\Delta\overline{G}^E) = R \cdot T \left(\Delta X_1^{\prime} \ln \frac{f_1}{f_2} + \frac{X_1^{\prime} - X_1^{\prime\prime}}{X_2^{\prime\prime}} \frac{\Delta X_1^{\prime\prime}}{X_1^{\prime\prime}}\right)$$

abschätzen [5]. In Tab. 5 sind die beiden Glieder für 50,00°C getrennt angegeben. Hier ist $X_1^{\prime} = X_1^{\prime\prime} = \pm 0{,}001$

Tabelle 5

$X_1^{\prime}$	0,0976	0,1966	0,3011	0,5004	0,6002	0,8015	0,8474	0,9015
1. Gl.	+ 0,21	+ 0,16	+ 0,10	- 0,01	- 0,07	- 0,16	- 0,17	- 0,21
2. Gl.	- 0,43	- 0,35	- 0,22	+ 0,02	+ 0,16	+ 0,34	+ 0,37	+ 0,43

Für die Aktivitätskoeffizienten überwiegt der Konzentrationsfehler; an der Stelle bester Meßgenaugkeit bei $X^{\prime}_1 = 0{,}5$ beträgt er bereits $\pm$ 0,2%. Zusammenfassend wird der mittlere Fehler der Aktivitätskoeffizienten auf $\pm$ 0,5 (bis + 1,0%), der Fehler von $\Delta\overline{G}^E$ auf ca. $\pm$ 0,5 cal/Mol geschätzt.

Die Meßwerte bei 70,00°C stimmen sehr gut mit Messungen von SCATCHARD und WOOD [19] überein. Die in Abb. 2 gezeichneten ϕ-Werte der Autoren wurden aus ihren Meßwerten selbst ($X_i^{\prime}$, $X_i^{\prime\prime}$, p und P_{of}) unter Verwendung der Realgaskorrekturen dieser Arbeit berechnet. Die von SCATCHARD und WOOD angegebenen $\Delta\overline{G}^E$-Werte liegen tiefer.

Tabelle 6 Gleichgewichtsmessung im System Cyklohexan (1) - Benzol (2)

$t^{o}C$	x_1'	x_1''	p (Torr)	f_1^{x}	f_2^{x}	$10g_{10}f_1$	$\delta_1\%$	$10g_{10}f_2$	$\delta_2\%$	$\Delta\bar{G}^E$ cal/Mol	$\Delta\Delta\bar{G}^E$	α
50,00	0,0995	0,1337	284,37	1,4063	1,0084	0,1476	-1,5	0,0031	+ 0,2	25,8	0,0	1,397
	0,1966	0,2405	293,27	1,3201	1,0219	0,1199	-0,3	0,0089	+ 0,1	45,4	+0,4	1,294
	0,3011	0,3356	298,92	1,2258	1,0475	0,0877	-0,2	0,0192	-0,2	58,9	-0,1	1,172
	0,5004	0,4957	302,39	1,1019	1,1253	0,0414	-0,3	0,0503	+ 0,1	67,8	-0,3	0,981
	0,8015	0,7589	291,90	1,0169	1,3065	0,0068	+0,2	0,1154	- 0,3	41,9	+0,5	0,780
	0,8457	0,8066	288,08	1,0109	1,3311	0,0043	+0,2	0,1237	- 0,8	33,6	-0,1	0,761
	0,9015	0,8677	283,19	1,0028	1,4022	0,0010	-0,1	0,1464	+ 0,5	22,7	0,0	0,717
70,00	0,0976	0,1256	572,10	1,3537	1,0063	0,1308	-0,1	0,0021	- 0,2	23,0	+0,2	1,328
	0,1966	0,2305	586,07	1,2636	1,0189	0,1005	-0,2	0,0074	+ 0,1	40,3	+0,1	1,240
	0,3011	0,3259	595,23	1,1849	1,0420	0,0724	-0,5	0,0169	- 0,3	52,8	-0,3	1,123
	0,5004	0,4942	600,43	1,0904	1,1035	0,0361	-0,1	0,0417	0,0	61,1	-0,7	0,975
	0,6020	0,5771	597,80	1,0538	1,1530	0,0214	-0,2	0,0608	+ 0,4	58,2	-0,1	0,902
	0,8474	0,8110	573,37	1,0091	1,2889	0,0032	0,0	0,1098	0,0	30,6	0,0	0,773

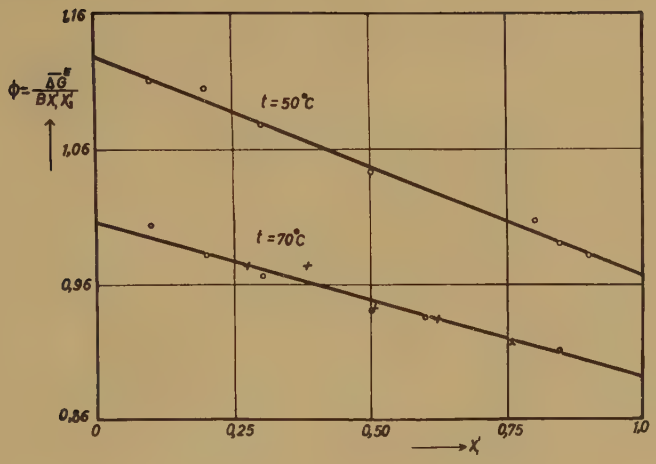


Abb. 2
Verlauf der Funktion $\phi = f(X'_1)$ des Systems Cyklohexan(1) - Benzol (2). o = Meßpunkte x = Meßpunkte von Scatchard u. Wood ——— Ausgleichskurve

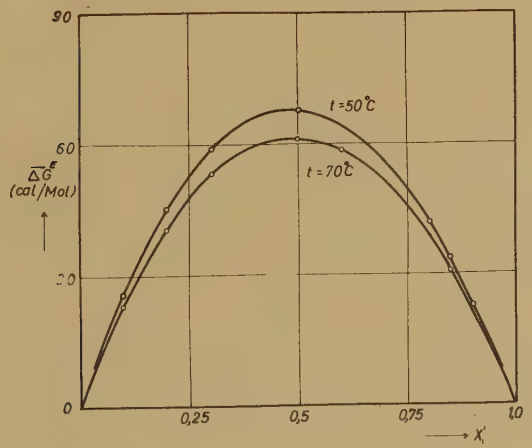


Abb. 3
Verlauf der $\Delta\bar{G}^E$ Kurve des Systems Cyklohexan (1) - Benzol (2) o = Meßpunkte ——— Ausgleichskurve

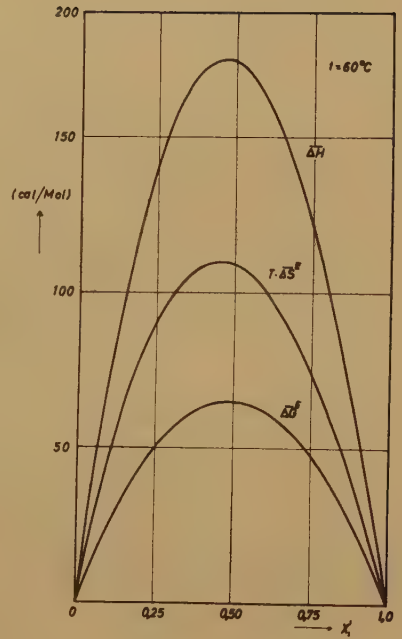


Abb. 4
Thermodynamische Funktionen des Systems
Cyklohexan (1) - Benzol (2)
_____ Ausgleichskurve bei 60°C

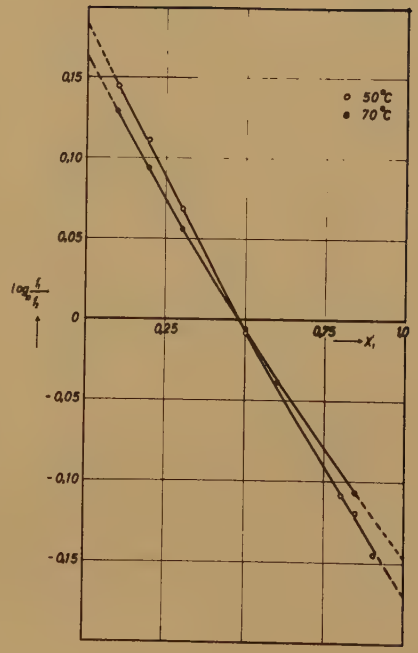


Abb. 5
Konsistenzkurve des Systems
Cyklohexan (1) - Benzol (2)

3.2 Gleichgewichtsmessungen in dem binären System

Benzol (1) - Anilin (2)

Für das System Benzol-Anilin liegen noch keine isothermen Messungen vor. Isobare Messungen führen Kortüm u.a. [7] bei 350 Torr und 760 Torr aus.

Das System wurde bei 70,00°C gemessen. Die Messungen bei 50°C wurden nur mit Benzolkonzentrationen zwischen 50 und 100 Mol% ausgeführt. Anilinreiche Konzentrationen konnten bei 50°C wegen unvollständiger Gleichgewichtseinstellung nicht gemessen werden, da in diesem Konzentrationsbereich (zwischen 0 bis 50 Mol% Benzol) infolge des niedrigen Druckes häufig starke Siedeverzüge auftraten. x) Bei hohem Anilingehalt läßt sich das System bei 90°C messen. Isotherme Messungen für $p > 760$ Torr bei hohen Benzolkonzentrationen konnten bei 90°C nicht ausgeführt werden.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen für die 3 Isothermen sind in Tab. 11 und 12 angegeben.

Die Bestimmung der Konzentration in der flüssigen Phase erfolgte über den Brechungsindex der Mischung bei 20°C mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm$ 0,0001 in Brechungsindex entsprechend $\pm$ 0,0005 bis $\pm$ 0,0010 im Molenbruch. Der Anilingehalt der totalkondensierten Dampfphase wurde auf $\pm$ 0,5% durch Titration bestimmt (siehe S.). Das System wurde auf thermodynamische Konsistenz geprüft; die Konsistenzkurve findet sich in Abb.6, in Tab. 10 sind die Werte für I_T und K_T angegeben.

Die Konsistenz ist sehr gut und zeigt, daß trotz der großen Siedepunktsunterschiede der beiden Kompenenten (vgl. auch Gleichgewichtskurve in Abb.7) gute Gleichgewichtseinstellung in der Umlaufapparatur erreicht wurde.

---

x) Bei den tiefen Drucken destillierte auch Benzol aus dem Dampfkondensatgefäß in die Kühlfalle vor dem Manometer, was eine Gleichgewichtseinstellung unmöglich machte.

In Abb. 9 sind die aus den Meßergebnissen der Tab. 11 und 12 berechneten Werte der Funktion $\emptyset = \frac{\Delta\bar{G}^E}{B \cdot X'_1 X'_2}$ gegen den Molenbruch X'_1 aufgetragen. Die Meßwerte wurden nach dem vorn beschriebenen Verfahren approximiert (s. S. 9). Es ergab sich

$$\Delta\bar{G}^E = 520\, X'_1\, X'^2_2 \sum_0^n \nu\, a_\nu \cdot p_\nu = 520\, X'_1\, X'^2_2 \sum_0^n \nu\, b'_\nu X'^\nu_1$$

Tab. 7 zeigt die Koeffizienten a_ν und die durch Umrechnung erhaltenen Koeffizienten b'_ν der Potenzreihe nach dem Molenbruch.

Tabelle 7

a_0	0,9615	b'_0	0,8303
a_1	0,0937	b'_1	0,3123
a_2	- 0,0576	b'_2	0,0313
a_3	- 0,0233	b'_3	0,2417
a_4	- 0,0032	b'_4	- 0,4444

In Tab. 11 sind für jeden Meßwert auch die Abweichungen der nach diesen Ausgleichsformeln berechneten $\Delta\bar{G}^E$-Werte von den gemessenen ($\Delta\Delta\bar{G}^E$) angegeben. Die Übereinstimmung ist gut; die mittlere Abweichung beträgt etwa $\pm$ 0,5 cal/Mol.

Abb. 8 zeigt die approximierte $\Delta\bar{G}^E$-Kurve bei 70°C und die gemessenen $\Delta\bar{G}^E$-Werte für alle 3 Isothermen. In Tabelle 11 sind auch die relativen Abweichungen (δ_i in %) der approximierten Aktivitätskoeffizienten von den gemessenen angegeben. Sie wurden nach den Beziehungen 11 und 12 der Seite 9 berechnet. Die mittlere Abweichung beträgt etwa $\pm$ 1,2%. So große Abweichungen sind zu erwarten, da die sehr asymmetrische $\Delta\bar{G}^E$-Kurve nur schlecht zu approximieren ist (siehe Abb. 8 und 9).

Die zusätzliche Mischungsentropie $\Delta\bar{S}^E$ und die Mischungsenthalpie $\Delta\bar{H}$ des Systems wurde aus der Temperaturabhängigkeit der $\Delta\bar{G}^E$-Kurven in Abb. 8 graphisch ermittelt. Die Werte sind in Tab. 8 für 60°C und 80°C zusammengestellt.

Tabelle 8 X_i' = Molenbruch des Benzols

t°C	X_i'	$\bar{\Delta}G^E$ cal/Mol	T· $\bar{\Delta}S^E$ cal/Mol	$\bar{\Delta}H$ cal/Mol
	0,000	0	0	0
	0,100	37	106	143
	0,200	70	168	238
80	0,300	97	168	265
	0,400	116	150	266
	0,500	125	141	266
	0,600	134	117	251
	0,700	121	117	238
60	0,800	94	125	219
	0,900	54	100	154
	1,000	0	0	0

Fehlerbetrachtung

Für dieses System ergeben sich folgende experimentelle Fehler für $\bar{\Delta}G^E$ und die Aktivitätskoeffizienten f_i :

Den Einfluß des Konzentrationsfehlers kann man auch hier nach folgender Beziehung abschätzen: [5]

$$\Delta(\bar{\Delta}G^E) = R \cdot T \left[\Delta x_1' \ln \frac{f_1}{f_2} + \frac{x_1' - x_1''}{x_2''} \cdot \frac{\Delta x_1''}{x_1''} \right]$$

Hier ist $\Delta X_1' = 0{,}0005$ und $\Delta X_1''/X_1'' = 0{,}005$

In Tab. 9 sind die beiden Glieder getrennt für 70°C angegeben..

Tabelle 9

X_2'	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1.Gl.	-0,2	-0,1	-0,1	0,0	0,0	+0,1	+0,1	+0,1	+0,2
2.Gl.	+0,4	-0,5	-0,9	-1,3	-1,7	-2,0	-2,4	-2,7	-3,0

Der zweite Virialkoeffizient des Benzols ist genau gemessen worden, der für das Anilin errechnete [5] dürfte um 10 bis 20% unsicher sein.[x] Es ergibt sich ein mittlerer Fehler im Aktivitätskoeffizienten von ca. $\pm$ 0,5% und in $\Delta\bar{G}^E$ von etwa $\pm$ 1,5 bis 2,0 cal/Mol.

Tabelle 10

t °C	P_{o1} Torr	P_{o2} Torr	B_1 cm^3/Mol	B_2 cm^3/Mol	I_T cal/Mol	K_T cal/Mol	α_o
50,00	271,29	3,43	-1194	-1900	--	--	79,1
70,00	550,90	10,65	-1013	-1800	3,70	27,40	51,7
90,00	1021,00	29,20	- 874	-1700	--	--	35,0

---

x) Ein Fehler von $\pm$ 0,05 Torr in Dampfdruck des reinen Anilins verändert alle f_{Anilin} bei 70°C um $\pm$ 0,5%, entsprechend einer Abweichung in $\Delta\bar{G}^E$ von 1,75 cal/Mol bei $X'_1 = 0,5$. Ein Fehler von $\pm$ 0,1 Torr bei P_{o1} ergibt $\Delta f_1 = \pm$ 0,02% und $\Delta\Delta\bar{G}^E = \pm$ 0,1 cal/Mol für 70° C und $X'_1 = 0,5$.

Tabelle 11

Gleichgewichtsmessungen im System Benzol (1)- Anilin (2) bei 70,000° C.

x_1'	x_1''	p(Torr)	f_1^+	f_2^+	$10g_{10}f_1$	δ_1%	$10g_{10}f_2$	δ_2%	$\Delta\bar{G}^E$	$\Delta\Delta\bar{G}^E$	α
0,2020	0,9505	178,90	1,5280	1,0420	0,1925	- 2,1	0,0114	+ 0,7	75,3	+ 0,2	75,8
0,3235	0,9687	253,29	1,3767	1,1004	0,1455	- 2,7	0,0322	+ 1,8	108,1	+ 1,4	64,7
0,4050	0,9755	297,30	1,2999	1,1476	0,1196	- 1,9	0,0487	+ 1,6	121,5	+ 0,4	58,6
0,4640	0,9792	326,16	1,2494	1,1884	0,1017	- 1,1	0,0628	+ 1,1	126,9	- 0,6	54,4
0,5410	0,9825	356,82	1,1764	1,2701	0,0749	- 1,1	0,0905	+ 1,1	128,8	- 1,4	47,9
0,6500	0,9870	402,77	1,1101	1,4068	0,0487	+ 0,5	0,1331	- 0,7	122,8	+ 0,5	40,8
0,7160	0,9894	428,21	1,0740	1,5078	0,0338	+ 1,0	0,1623	- 2,5	110,3	+ 0,1	36,8
0,7395	0,9900	435,20	1,0576	1,5686	0,0269	+ 0,6	0,1792	- 1,8	104,5	0,0	34,9
0,8250	0,99322	469,70	1,0264	1,7212	0,0131	+ 0,8	0,2181	- 4,4	76,9	- 1,1	30,8
0,8810	0,99528	494,57	1,0142	1,8341	0,0074	+ 0,9	0,2448	- 5,7	55,9	+ 0,1	28,6
0,9290	0,99714	515,49	1,0043	1,9769	0,0027	+ 0,4	0,2766	- 3,8	34,7	+ 0,1	26,3

Tabelle 12

Gleichgewichtsmessungen im System Benzol (1) - Anilin (2)

$t^{o}C$	x_1'	x_1''	p Torr	f_1^x	f_2^x	$10g_{10}f_1$	$10g_{10}f_2$	$\bar{\Delta}G^E$(cal/Mol)	α
50,00	0,5590	0,9891	182,40	1,1874	1,3143	0,0771	0,1110	136,1	71,6
	0,6650	0,9916	202,63	1,1117	1,4636	0,0479	0,1569	124,8	60,2
	0,7510	0,9933	216,96	1.0557	1,7019	0,0250	0,2217	109,3	49,1
	0,7784	0,9941	223,62	1,0507	1,7358	0,0229	0,2300	101,7	47,9
	0,8400	0,99551	235,20	1,0255	1,9286	0,0119	0,2753	79,9	42,1
	0,8859	0,99674	244,96	1,0139	2,0842	0,0067	0,3086	60,8	33,5
	0,9340	0,99788	254,61	1,0008	2,3618	0,0008	0,3624	36,5	33,6
90,00	0,2250	0,9327	350,93	1,4248	1,0436	0,1663	0,0077	72,1	47,7
	0,3120	0,9513	447,30	1,3358	1,0843	0,1365	0,0208	94,5	43,1
	0,3715	0,9593	505,18	1,2776	1,1203	0,1160	0,0330	106,0	39,9
	0,3880	0,9606	517,32	1,2544	1,1405	0,1078	0,0403	110,5	38,4

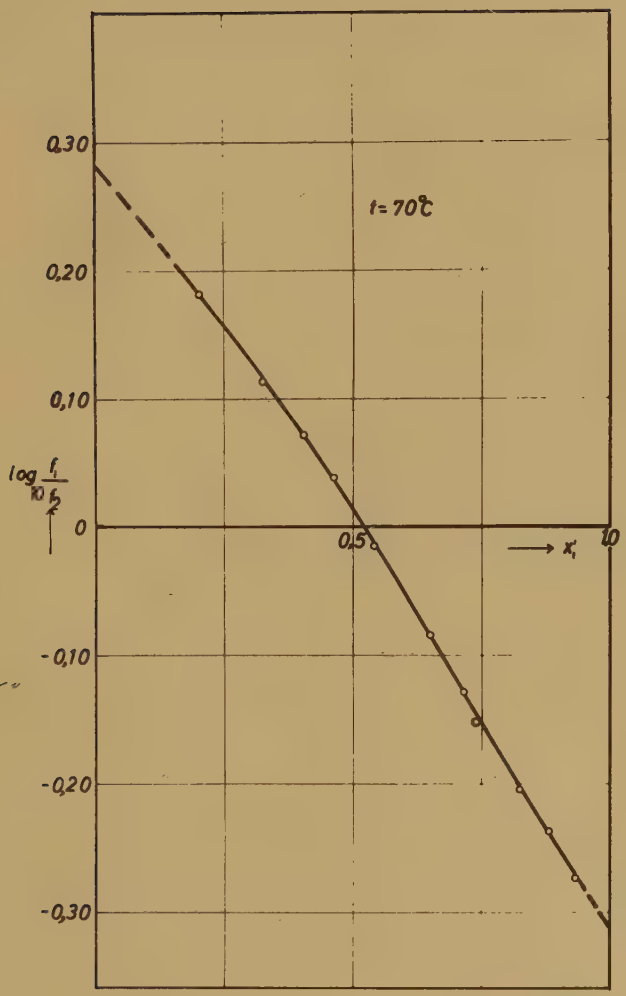


Abb. 6
Konsistenzkurve des Systems Benzol (1) - Anilin (2)

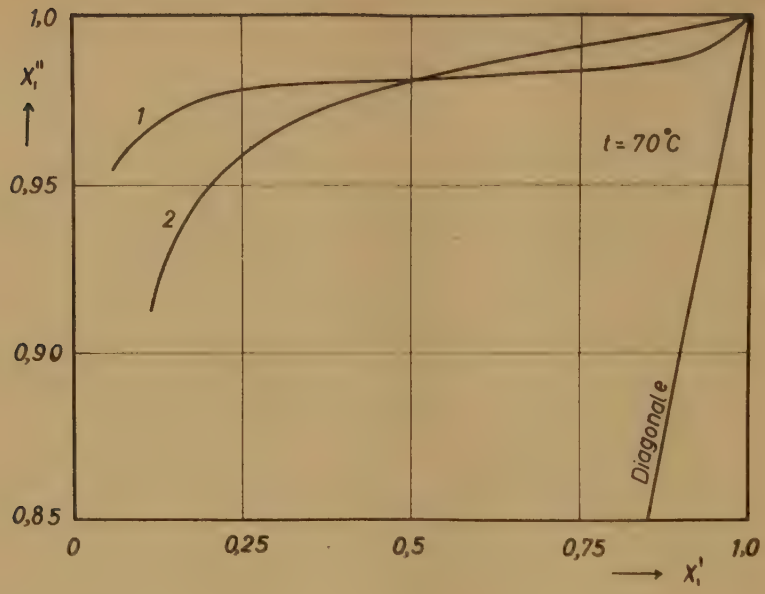


Abb. 7 Gleichgewichtskurven der Systeme:
(1) Cyklohexan-Anilin (2) Benzol-Anilin
X_1' und X_1'' = Konzentration der Kohlenwasserstoffe

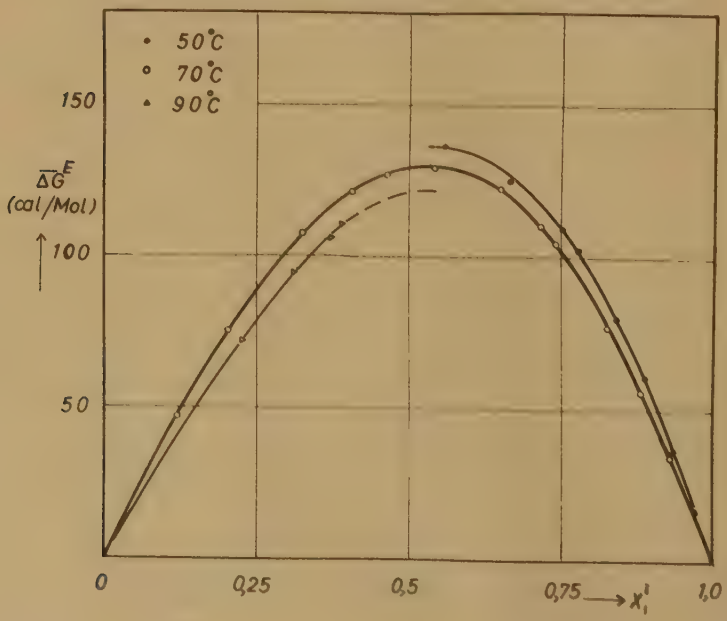


Abb. 8
Verlauf der $\overline{\Delta G}^E$ Kurve des Systems Benzol-Anilin
bei 70°C Ausgleichskurve

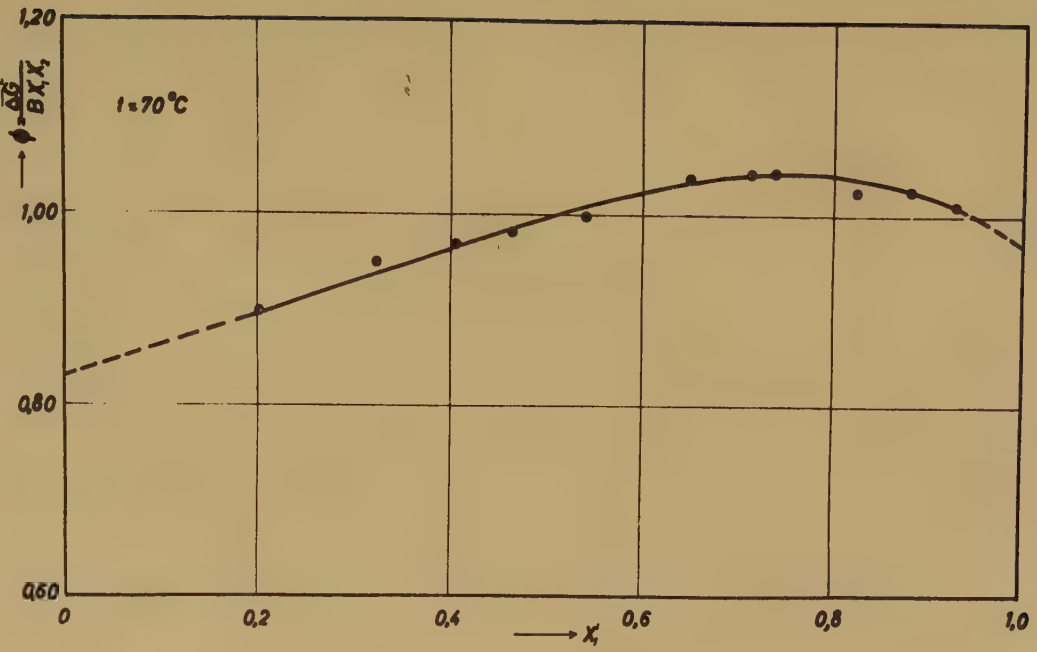


Abb. 9
Verlauf der Funktion $\phi = f(X_1')$ des Systems Benzol (1) - Anilin (2)
——— Ausgleichskurve
o = Meßpunkte
B = 520

3.3 Gleichgewichtsmessungen in dem binären System Cyklohexan (1) - Anilin (2)

Für das System Cyklohexan-Anilin liegen isobare Messungen bei 350 Torr von KORTÜM u.a. [7] vor.

Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten bei hohen Anilingehalten ist durch eine Arbeit von G. SCHNEIDER und H. RÖCK [34] bekannt. Direkte isotherme Gleichgewichtsmessungen am System Cyklohexan-Anilin finden sich jedoch nicht in der Literatur. In dieser Arbeit wurde das System bei 70,00°C isotherm gemessen. Isotherme Messungen bei 50,00°C wurden nur im Cyklohexanreichen Konzentrationsbereich und bei 90,00°C im anilinreichen Konzentrationsbereich ausgeführt (siehe Tab. 18). x)

Das System besitzt eine Mischungslücke; seine kritische Entmischungstemperatur ist 31,2°C [7].

Die Konzentration der flüssigen Phase wurde oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur bei 35,00°C über den Brechungsindex bestimmt, mit einem mittleren Fehler von ca. $\pm$ 0,5 x 10^{-3} im Molenbruch. Der Anilingehalt der Dampfphase wurde hier auch durch Titration auf $\pm$ 0,5% des jeweiligen Gehaltes ermittelt (s. S. 9).

Das System Cyklohexan-Anilin hat Ähnlichkeit mit dem binären System Benzol-Anilin.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen sind in den Tabellen 17 und 18 angegeben. Die Trennfaktoren und Totaldrucke in Tabelle 16 und die Gleichgewichtskurve in Abb. 7 xx) des binären Systems zeigen sehr deutlich die starke Verschiedenheit der beiden Stoffe in ihrem Siedeverhalten. Trotz dieser Asymmetrie wurde in der Umlaufapparatur gute Gleichgewichtseinstellung erreicht; die gute Konsistenz der Messungen ist ein Beweis dafür (siehe Werte von I_T in Tab. 16).

---

x) vgl. S. 15 und Fußnote S. 15

xx) Die Gleichgewichtskurven $X''_{kw.} = f(X'_i)$ der beiden Systeme Cyklohexan Anilin und Benzol-Anilin bei 70°C schneiden sich bei $X'_{kw.} = 0,51$. Vgl. das ähnliche Verhalten der Systeme Methylcyclohexan-Anilin und Toluol-Anilin [5] S. 61 ff.

Die $10 g_{10} \frac{f_1'}{f_2'}$ - Werte wurden für die Konzentrationen $X_1' = 0{,}945$ und $X_1' = 0{,}980$ aus Werten von RÖCK [6] (nach JUNG [35]) extrapoliert und für die Konzentration $X_1' = 0{,}0050$ nach Messungen von SCHNEIDER [30,34] interpoliert; sie liegen auf der hier mitgeteilten Konsistenzkurve. Die 2. Virialkoeffizienten des Cyklohexan sind genau bekannt[24]; für das Anilin wurden wie von SCHNEIDER [5] die nach dem Ansatz von REDLICH-KWONG [25] berechneten und um 50% erhöhten Werte eingesetzt.

In Abb. 11 sind die aus den Meßergebnissen in Tab. 17 berechneten Werte der Funktion $\emptyset = \frac{\bar{\Delta}G^E}{B\ X_1' X_2'}$ aufgetragen. Die Approximation ergibt nach dem vorn erwähnten Verfahren:

$$\bar{\Delta}G^E = 1320\, X_1' \cdot X_2' \sum_0^n \nu \cdot a_\nu \cdot p_\nu = 1320\, X_1' \cdot X_2' \sum_0^n \nu \cdot b_\nu' \cdot X_1'^\nu$$

Die Koeffizienten a_ν und die durch Umerechnung erhaltenen Koeffizienten b_ν' finden sich in der folgenden Tabelle 13.

Tabelle 13

a_0	=	+ 0,9637	b_0'	=	+ 0,651
a_1	=	+ 0,2103	b_1'	=	+ 1,976
a_2	=	- 0,0383	b_2'	=	- 5,198
a_3	=	+ 0,0527	b_3'	=	+ 7,196
a_4	=	- 0,0095	b_4'	=	- 4,861
a_5	=	+ 0,0017	b_5'	=	+ 1,416

In Abb. 10 sind die Ausgleichskurven von $\bar{\Delta}G^E$ mit den Meßpunkten ausgezeichnet. In Tab. 17 sind für jeden Meßwert die Abweichungen der nach diesen Ausgleichsformeln berechneten $\bar{\Delta}G^E$ Werte aus den Approximationsformeln berechneten Aktivitätskoeffizienten von den gemessenen (Δ) angegeben. Die mittlere Abweichung beträgt für $\bar{\Delta}G^E$ $\pm$ 0,8 cal/Mol und für die Aktivitätskoeffizienten $\pm$ 1,5% x).

x) Die Approximation ist nicht befriedigend. Daher wurde die Kurve nach einem Ansatz von Kretschmer und Wiebe [12] dargestellt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der $\overline{\Delta G}^E$ Kurve wurden Zusatzentropie $\overline{\Delta S}^E$ und Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}$ des Systems graphisch ermittelt; die Werte sind für 60°C in Tabelle 14 angegeben. Bisher liegen noch keine $\overline{\Delta H}$ Messungen für dieses System vor.

Tabelle 14

t = 60°C	X_1'	$T \cdot \overline{\Delta S}^E$ (cal/Mol)	$\overline{\Delta H}$ (cal/Mol)
	0,60	167	490
	0,70	200	490
	0,80	250	480
	0,90	233	370
	1,00	0	0

Fehlerbetrachtung

Die Meßgenauigkeit ist etwa die gleiche wie in dem vorhergehenden System. Aus den vorn angegebenen Beziehungen folgt: Auf die Totaldruck- und die Dampfdruckmessung der reinen Stoffe entfällt ein Fehler von etwa ± 0,05 bis 0,2% auf die Aktivitätskoeffizienten entsprechen ± 0,3 bis 1,5 cal/Mol auf $\overline{\Delta G}^E$.

Ein Fehler von ± 0,05 Torr im Dampfdruck des reinen Anilins ändert alle f_i um etwa 0,5% entsprechend einem Fehler von ± 1 bis 2 cal/Mol auf $\overline{\Delta G}E$.

Der Einfluß des Konzentrationsfehlers ist in Tab. 15 nach der Beziehung

$$\Delta\overline{\Delta G}^E = R \cdot T \left(\Delta X_1' \ln \frac{f_1}{f_2} + \frac{X_1' - X_1''}{X_2''} \cdot \frac{\Delta X_1''}{X_1''} \right)$$

für die beiden Glieder getrennt angegeben ($\Delta X_1' = 0{,}0005$ und $\frac{\Delta X_1''}{X_1''} = 0{,}005$).

Tabelle 15

X_1'	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1.Gl.	0,5	0,4	0,3	0,1	0,0	-0,1	-0,2	-0,4	-0,6
2.Gl.	3,0	-2,7	-2,4	-2,0	-1,7	-1,3	-1,0	-0,6	-0,3

Ein Fehler von 10% der Realgaskorrektur verfälscht um etwa ± 0,3% die Aktivitätskoeffizienten und von ± 1,5 bis 2 cal/Mol die $\Delta\overline{G}^E$ -Werte. Zusammen wird der mittlere Fehler von $\Delta\overline{G}^E$ auf ca. ± 2 cal/Mol, der Aktivitätskoeffizienten auf ± 0,5 (bis 1% an den Rändern) geschätzt.

Tabelle 16

t °C	P_{o1} Torr	P_{o2} Torr	B_1 cm^3/Mol	B_2 cm^3/Mol	I_T cal/Mol	K_T cal/Mol	α_o
50,00	271,80	3,43	-1328	-1900	--	--	79,2
70,00	543,94	10,65	-1158	-1800	2,0	28,5	51,6
90,00	995,80	29,20	-1015	-1700	--	--	34,1

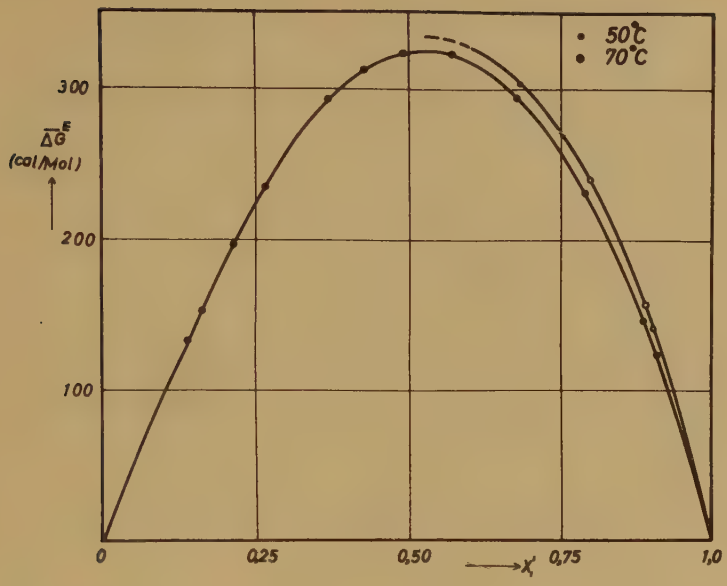


Abb. 10
Verlauf der $\overline{\Delta G}^E$ Kurve des Systems Cyklohexan (1) - Anilin (2)
o, ● = Meßpunkte _____ bei 70°C Ausgleichskurve

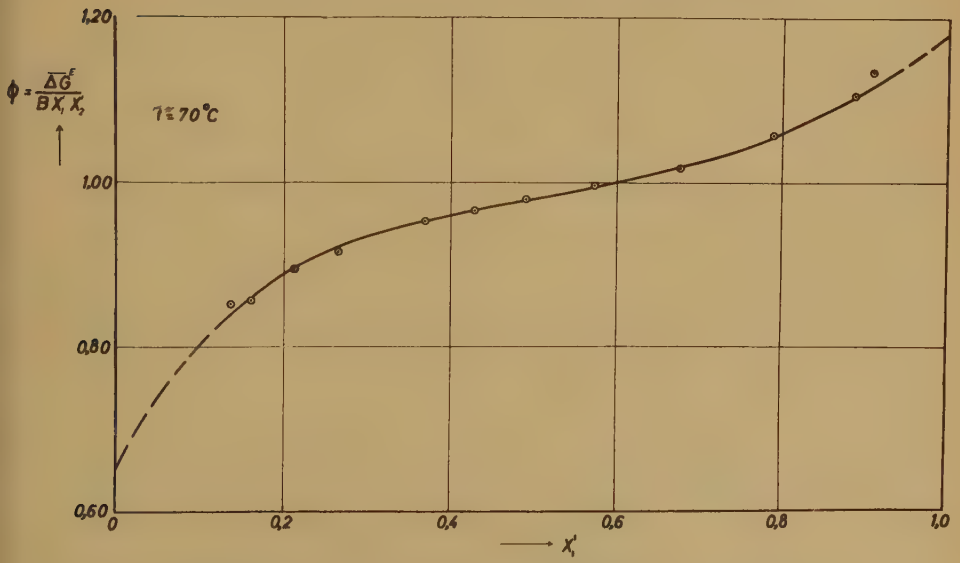


Abb. 11 B = 1320
Verlauf der Funktion $\phi = f(X_1')$ des Systems Cyklohexan (1) - Anilin (2) _____ Ausgleichskurve ● = Meßpunkte

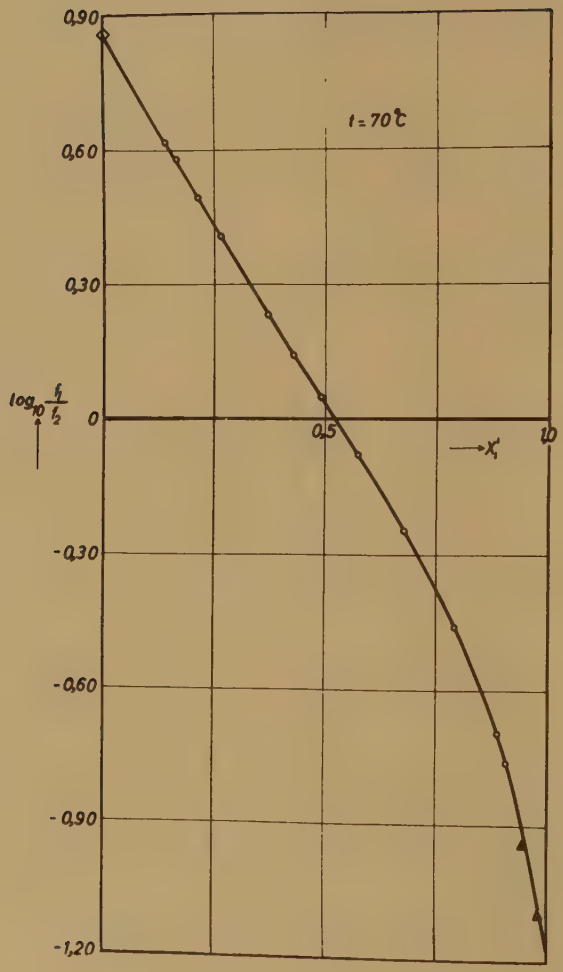


Abb. 12

Der Konsistenzkurve des Systems Cyklohexan (1)-Anilin (2)

- ● Meßpunkte
- ◇ interpoliert nach Schneider [30]
- ▲ extrapoliert nach Röck [6] nach Mess. von E. Jung [35]

3.4 Berechnungen im System Cyklohexan-Anilin:

Die Ergebnisse für Cyklohexan-Anilin wurden nach einem Ansatz von FLORY-HUGGINS [29], der von C.B. KRETSCHMER und WIEBE [12] weiter entwickelt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen wurde, dargestellt.

Nach der dort [12] beschriebenen Methode wurden Parameter K und b für das System Cyklohexan (c) -Anilin (A) bei 70,00°C bestimmt (siehe Abb. 13, 14 und Tab. 19). Die beste Gerade ergab sich für K = 6,0, die in Abb. 13 aufgetragen ist. Die mittlere Abweichung der so berechneten Punkte von dieser Geraden beträgt ca. 0,005; aus der Steigung der Geraden ergibt sich b = 6,59 ± 0,03.

In Tab. 20 sind die nach diesem Ansatz berechneten, $\overline{\Delta G}^E$-Werte mit den gemessenen verglichen.

Tabelle 19

t °C	V_A cm³/Mol	V_c cm³/Mol	K	b	ϕ_1^o
70,00	95,2	115,1	6,0	6,59	0,1125

Die Abweichungen sind etwas größer als bei der Approximation der Seite 20; die Näherung erscheint jedoch erstaunlich gut, da nur zwei physikalisch sinnvolle Parameter K und b zur Darstellung benutzt wurde.

Die Meßwerte und die berechneten $\overline{\Delta G}^E$-Werte sind in Abb. 14 aufgetragen.

Tabelle 18

Gleichgewichtsmessungen in System Cyklohexan (1) - Anilin (2)

$t^{o}C$	x_1'	x_1''	p Torr	f_1^{x}	f_2^{x}	$10g_{10}f_1$	$10g_{10}f_2$	$\overline{\Delta G}^{E}$ cal/Mol	α
50,00	0,6825	0,9889	246,70	1,3151	2,5145	0,1196	0,3900	303,7	41,4
	0,7975	0,9892	249,44	1,1383	3,8785	0,0568	0,5781	240,0	23,2
	0,8905	0,9900	254,71	1,0418	6,7816	0,0183	0,8205	156,9	12,2
	0,9022	0,9912	255,58	1,0331	7,1428	0,0146	0,8431	141,4	11,5
90,00	0,1120	0,9401	447,53	3,7722	1,0338	0,5886	0,0001	109,6	124,4
	0,1577	0,9531	550,14	3,3389	1,0490	0,5334	0,0029	143,8	108,5

s.Tabelle 17 a.Seite 27

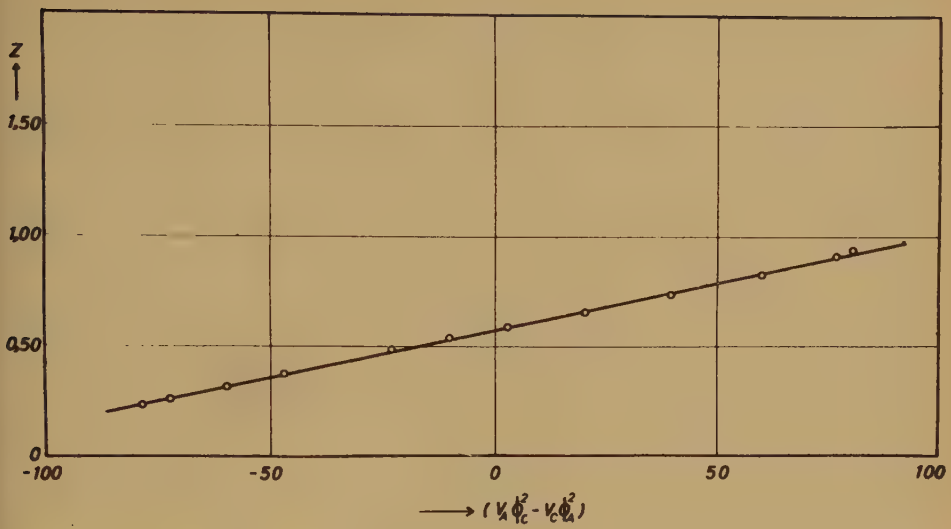


Abb. 13

$$Z = 10g\ \frac{f_A - \phi_A}{f_c \cdot \phi_i}\ \frac{V_c - V_A}{2,3}\left[\frac{\phi_c}{V_c} + \frac{\phi_A(-K\phi_i)}{V_A}\right]$$

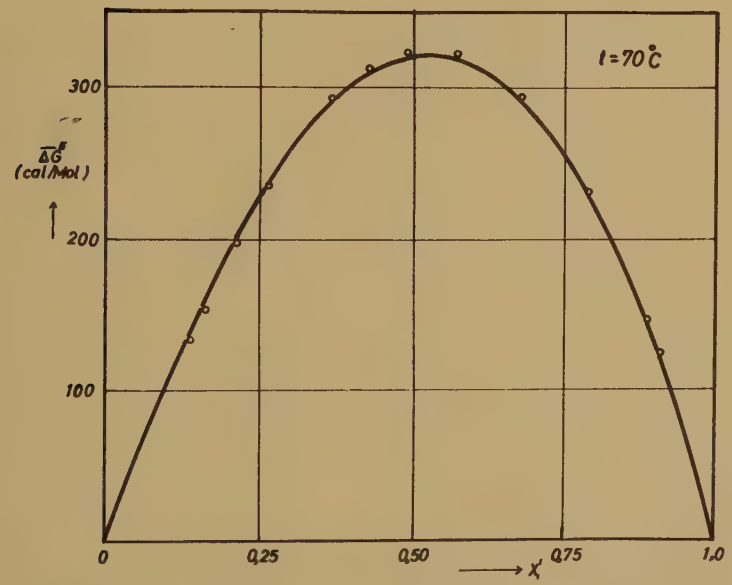


Abb. 14
Verlauf der $\bar{\Delta G}^E$ Kurve des Systems Cyklohexan (1)-Anilin(2)
o = Meßpunkte _____ berechnet nach [12]

Tabelle 17

Gleichgewichtsmessungen im System Cyklohexan (1) - Anilin (2) bei 70,00°C

x_1'	x"	p(Torr)	f_1^x	f_2^x	$10g_{10}f_1$	δ_1%	$10g_{10}f_2$	δ_2%	$\bar{G}^E$	$\Delta\bar{G}^E$	α
0,1370	0,9701	315,79	4,1109	1,0273	0,6186	+2,9	0,0000	-0,2	133,0	+ 1,7	204,4
0,1615	0,9730	343,62	3,8059	1,0389	0,5846	+0,2	0,0038	-0,1	153,2	- 0,7	187,1
0,2121	0,9764	385,35	3,2613	1,0838	0,5167	-3,3	0,0205	+0,8	197,4	+ 0,2	153,7
0,2647	0,9784	413,30	2,8085	1,1399	0,4512	-3,7	0,0414	+1,2	235,3	- 1,2	125,8
0,3686	0,9800	439,86	2,1499	1,3033	0,3345	-3,3	0,1002	+1,8	292,9	0,0	83,9
0,4280	0,9808	452,18	1,9050	1,4251	0,2818	-1,6	0,1368	+1,1	312,2	0,0	68,3
0,4900	0,9814	461,33	1,6987	1,5798	0,2318	-0,4	0,1813	+0,7	323,4	+ 1,0	54,9
0,5722	0,9820	469,04	1,4798	1,8531	0,1717	-0,1	0,2503	+0,5	322,3	+ 1,3	40,8
0,6765	0,9831	478,79	1,2791	2,3486	0,1082	+0,3	0,3528	-1,1	294,0	- 0,5	27,8
0,7890	0,9846	489,41	1,1228	3,3539	0,0514	0,0	0,5072	-0,7	231,6	+ 0,9	17,1
0,8870	0,9873	504,92	1,0332	5,3284	0,0150	-0,5	0,7076	+4,5	146,4	+ 0,2	9,9
0,9090	0,9884	511,06	1,0216	6,1169	0,0100	-0,3	0,7673	+6,4	123,9	+ 1,9	8,5

Tabelle 20

$t = 70,00^{\circ}C$ $K = 6,00$ $\phi_1^0 = 0,1125$ $b = 6,59$

X_c = Molenbruch Cyklohexan

ϕ_1 = Der Volumenbruch des monomeren Anilins

X_c	ϕ_1	$\Delta\bar{G}^E_{gem.}$ (cal/Mol)	$\Delta\Delta\bar{G}^E$ (cal/Mol)
0,1370	0,1071	133,0	- 4,6
0,1615	0,1063	153,2	- 6,7
0,2121	0,1046	197,4	- 4,5
0,2647	0,1027	235,3	- 3,2
0,3686	0,0984	292,9	+ 2,2
0,4280	0,0955	312,2	+ 3,8
0,4900	0,0922	323,4	+ 4,8
0,5722	0,0868	322,3	+ 3,9
0,6765	0,0788	294,0	+ 2,7
0,7890	0,0660	231,6	+ 2,9
0,8870	0,0482	146,4	+ 2,6
0,9090	0,0423	123,9	+ 3,8

$\Delta\Delta\bar{G}^E = \Delta\bar{G}^E_{gem} - \Delta\bar{G}^E_{berech.}$

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden isotherme Gleichgewichtsmessungen der binären Systeme Cyklohexan-Benzol, Benzol-Anilin und Cyklohexan-Anilin bei 50^{o}, 70^{o} und 90^{o} C mitgeteilt. Diese Systeme sind besonders in Hinblick auf die extraktive Destillation interessant.

Aus den Meßwerten wurden die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten und die thermodynamische Funktion $\overline{\Delta G^{E}}$ und aus deren Temperaturabhängigkeit die thermodynamischen Funktionen $\overline{\Delta H}$ und $T \cdot \overline{\Delta S^{E}}$ ermittelt und nach JOST und RÖCK[8] approximiert.

Die $\overline{\Delta G^{E}}$-Werte des Systems Cyklohexan-Anilin konnten nach einem Ansatz von KRETSCHMER und WIEBE [12] dargestellt werden.

Abkürzungsverzeichnis

a_k = Koeffizienten der Entwicklung von n_t^D nach Potenzen des Molenbruches.

a_ν = Koeffizienten der Entwicklung von $\overline{\Delta}G^E$ nach Vettingschen Polynomen.

B = $4 \times \overline{\Delta}G^E$ Max.

B_i = 2. Virialkoeefizient der Komponente i bei der Temperatur T^oK in cm^3/Mol.

b'_ν = Koeffizienten der Entwicklung von G^E nach Potenzen des Molenbruches.

d_i = Dichte der Komponente i in g/cm^3.

E_i = Auftriebskorrektur

f = Faktor

f_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i mit Realgaskorrektur

f_i^* = unkorrigierter Aktivitätskoeffizient der Komponente i

$\overline{\Delta}G^E$ = freie molare Zusatzenthalpie in cal/Mol.

$\overline{\Delta}H$ = Mischungsenthalpie in cal/Mol.

I_T = Konsistenzintegral in cal/Mol.

K = Faktor

K_T = Integral der Realgaskorrektur.

ln = natürlicher Logarithmus.

$10g_{10}$ = dekadischer Logarithmus.

$\overline{M}$ = Masse.

M_i = Molmasse der Komponente i

m_i = Masse der Komponente i

n = Molzahl, Grad der Approximation

n_t^D = Brechungsindex bei der Temperatur t^oC

p = Totaldruck in Torr.

P_{oi} = Dampfdruck der reinen Komponente i in Torr.

P_{Ki} = Kritischer Druck in Atm.

R = Gaskonstante.

$\bar{\Delta}S^E$ = zusätzliche molare Mischungsentropie in cal/Mol

t = Celsiustemperatur ^oC

T = absolute Temperatur in ^oK

T_{Ki} = kritische Temperatur in ^oK

V_{Br} = Volumen der verbrauchten Bromid-Bromat-Lösung

V'_{oi} = Molvolumen der Komponente i

X'_i = Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase

X''_i = Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase

α = Trennfaktor

α_o = idealer Trennfaktor = $\frac{Po1}{Po2}$

ρ = Dichte

ε_i = Realgaskorrektur

δ_i = Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten in % .

ϕ = $\frac{\bar{\Delta}G^E}{B \cdot X'_1 \cdot X'_2} \leq f\ (X'_1)$

(') = flüssige Phase

('') = Dampfphase

ν = Grad der Approximation

Δ = $\bar{\Delta}G^E_{gem.} - \bar{\Delta}G^E_{app.}$

ϕ_i = Volumenbruch der Komponente i

ϕ_1 = Der Volumenbruch des monomeren Anilins

V_i = Molvolumina der reinen Komponente

Literaturverzeichnis

1. F.D. Rossini, B.J. Mair und A.J. Streif: Hydrocarbons from Petroleum, NY 1950

2. J. Timmermans: Physico-chemical Constants of Organic Compounds, Elsevier 1950

3. H. Röck, Z. physik.Chem. Neue Folge 4 (1955) 242

4. J. Houben u. Th. Weyl: Methoden der orhanischen Chemie hrsg. von E. Müller - Stuttgart 1958

5. G. Schneider, Dissertation, Göttingen 1959

6. H. Röck, Dissertation, Göttingen 1956

7. G. Kortüm, H.J. Freier und F. Woerner, Chem.Ing.Techn. 25 (1953) 125

8. W. Jost und H. Röck, Chem. Eng. Sc. 3 (1954) 17

9. Kolthoff: Die Maßanalyse II, Berlin (1931) 519

10. W. Jost, Z. Naturforsch. I (1946) 576

11. H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 355

12. C.B. Kretschmer u. R. Wiebe, J.chem. Physics 22 II (1954) 1697

13. A. Weissberger Ed.: Technique of Organic Chemistry, Vol. 7, Organic Solvents, NY 1955

14. F.P. Treadwell u. C. Mayer, Z.f. anorg. u. allg. Chemie 92, (1915) 127

15. G.W. Thomson in: A. Weissberger Ed. Technique of Organic Chemistry Vol.I, Interscience Publ. 1949

16. H. Röck u. H. Brandt, CIT 511 (1953) 25

17. H. Röck, Z.f. Elektrochemie 59 (1955) 998

18. J.L. Grützen, W. Jost und L. Sieg, Z. Elektrochem., Ber.Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 230

19. G. Scatchard und S.W. Wood, J. of phys. Chemistry 43 (1939) 119

20. International Critical Tables Bd. III S. 28ff

21. E.F.G.Herington, Nature (London) 160 (1947) 610

22. E.A. Coulson u. E.F.G. Heringtin: Trans. Faraday Soc. 44(1948)

23. O. Redlich u. T.A.Kister, Ind.Eng.Chem. 40 (1948) 345

24. C. Black, Ind. Eng. Chem. 50 (1958) 391

25. O. Redlich u. J.N.S. Kwong, Chem. Eng. Sc. 7 (1958) 246

26. H. Röck u. W. Schröder, Z. physik.Chem. Neue Folge 11 (1957) 45

27. W.M.Smit, Rec. Trav. Chem.Pays-Bas 75 (1956) 1309

28. W.M.Smit in: Procedings of the International Symposium on Purity Control by Thermal Analysis, Amsterdam (1957) 23 und 161

29. J.H. Hildebrand and R.L. Scott: The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Company, New York III. edition (1950) p. 349

30. G. Schneider, Diplomarbeit, Göttingen 1956

31. A.R. Mathieson u. J.C.Y. Thynne, J.Chem.Soc. (1956) 3708

32. E. Küspert, Diplomarbeit, Göttingen (1960), unveröffentlicht

33. H. Brandt, Z.physik.Chem. Neue Folge 2 (1954) 104

34. H. Röck und G.Schneider, Z.physik.Chem. Neue Folge 8 (1956) 154

35. E. Jung, Dissertation, Marburg 1952

Lebenslauf

Am 22.3. 1929 wurde ich Said Mohammed Hosseini als Sohn des Mir Mohammed Haschim Hosseini und Frau S. Fatema Hosseini in Kabul/ Afghanistan geboren.

Im September 1936 trat ich als Schüler in die Unterstufe der deutschsprachigen Nedjat-Oberrealschule in Kabul ein. Nach Absolvierung der Unter-, Mittel- und Oberstufe dieser Anstalt legte ich im Dezember 1949 die Reifeprüfung mit gutem Erfolg ab.

Im März 1950 immatrikulierte ich mich an der Math.nat.Fakultät der Universität Kabul, wo ich im Februar 1951 die Prüfung (P.C.B.)mit gutem, im Februar 1952 die Prüfung allgemeine Chemie mit sehr gutem,im Februar 1953 die Prüfung für allgemeine Mathematik mit ausgezeichnetem und im Februar 1954 die Prüfung allgemeine Physik mit ausgezeichnetem Erfolg bestand. Anschließend an dieses Studium legte ich das Staatsexamen der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Kabul im Februar 1954 ab und erhielt von 14 Kandidaten die Platzziffer eins.

Von März 1954 bis September 1957 war ich als Lehrer für Physik und Mathematik in den beiden obersten Klassen der Nedjat-Oberrealschule und Habibia-Oberrealschule in Kabul tätig.

Da die Studienmöglichkeiten zur Weiterbildung in Kabul beschränkt sind, habe ich als ehemaliger Schüler und Lehrer der Nedjat-Oberrealschule, die Deutsch als erste Fremdsprache hat, im Oktober 1957 vom Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Afghanischen Kultusministerium ein Stipendium zur Fortführung meiner Studien an einer deutschen Universität erhalten.

Im Wintersemester 1957/58 immatrikulierte ich mich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität Göttingen, wo ich an Vorlesungen, Seminaren und Übungen in physikalischer Chemie ,Experimentalphysik, theoretischer Physik, anorganischer Chemie und Mathematik teilnahm.

Seit Sommersemester 1958 bin ich im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W.JOST mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.